

(54) FLAME-PROOFING PROCESS FOR FEATHER

- (11) 5-98569 (A) (43) 20.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-200131 (22) 15.7.1991
 (71) TOKAI SEIYU KOGYO K.K. (72) YOSHIE SAITO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ D06M13/44, D06M11/20, D06M11/58, D06M13/184//D06M101/10

PURPOSE: To apply wash-resistant flame-proofing treatment to extremely susceptible feather absolutely without damaging the feather while keeping high bulkiness.

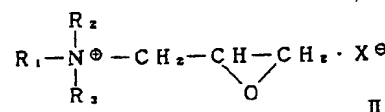
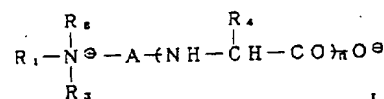
CONSTITUTION: Feather is treated with an agent containing (a) an N-methylol dialkylphosphonopropionamide (the alkyl groups are independently selected from methyl, ethyl and propyl), (b) a titanium fluoride salt selected from titanium potassium fluoride, titanium sodium fluoride and titanium ammonium fluoride and (c) an oxycarboxylic acid.

(54) TEXTILE-TREATING AGENT

- (11) 5-98570 (A) (43) 20.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-99442 (22) 3.4.1991
 (71) SEIWA KASEI K.K. (72) MASATO YOSHIOKA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ D06M13/46

PURPOSE: To provide a textile-treating agent composed of an N-quaternary ammonium derivative of peptide or amino acid, effective for the treatment of various fibers to impart excellent antibacterial and deodorizing properties having high safety and durability and, at the same time, exhibiting softening and antistatic actions.

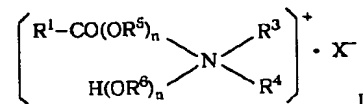
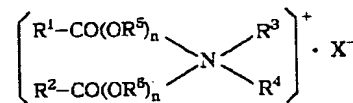
CONSTITUTION: The objective treating agent useful for imparting antibacterial and deodorizing properties and softness to natural, regenerated or protein fiber is composed of an N-quaternary ammonium derivative of peptide or amino acid expressed by formula I (at least one of R₁ to R₃ is 8-24C alkyl or alkenyl or R₃CONR₅-B (R₅ is 7-23C alkyl or alkenyl; R₆ is H or methyl; B is 2-6C alkylene) and the remaining groups are 1-3C alkylene, hydroxyalkyl or benzyl; A is 2-3C hydroxyalkylene or alkylene; R₄ is side chain of amino acid constituting a peptide; n is 1-30). The agent can be produced e.g. by hydrolyzing a protein such as collagen and keratin with an acid or enzyme and quaternizing the obtained peptide or amino acid. The quaternized product is e.g. a reactional product of a peptide or amino acid with a glycidyl ammonium salt of formula II (R₁ to R₃ are same as described above; X is Cl, etc.).

**(54) LIQUID SOFTENER COMPOSITION**

- (11) 5-98571 (A) (43) 20.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-283966 (22) 4.10.1991
 (71) LION CORP (72) SHUICHI NIHEI(1)
 (51) Int. Cl.⁵ D06M13/463

PURPOSE: To provide a liquid softener composition capable of imparting excellent softness and antistaticity and having excellent bio-degradability and high storage stability.

CONSTITUTION: The objective liquid composition having high storage stability contains a diester-type quaternary ammonium salt expressed by formula I (R¹ and R² are 11-23C alkyl or alkenyl; R³ and R⁴ are 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; R⁵ and R⁶ are 2-4C alkylene; X⁻ is anion; n is 1-4) (e.g. stearyloxyethyl dimethyl oxyethyl ammonium chloride) and a monoester-type quaternary ammonium salt of formula II (e.g. di(oleoyloxyethyl) dimethyl ammonium chloride) at a weight ratio of (95-70):(5-30) and gives a pH of 2.5-5 when the composition is diluted with water to get a solution containing 1wt.% of the salt of formula I.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98571

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl.⁵

D 0 6 M 13/463

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7199-3B

D 0 6 M 13/ 46

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-283966

(22)出願日

平成3年(1991)10月4日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 二瓶 秀一

千葉県千葉市あやめ台2-6-203

(72)発明者 太田 誠一

千葉県千葉市みつわ台3丁目13-2-203

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 液体柔軟剤組成物

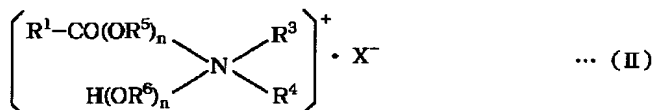
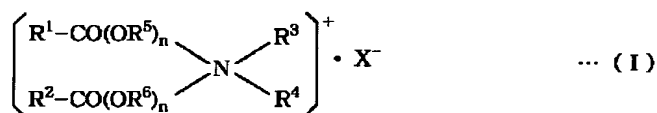
(57)【要約】

【目的】 優れた柔軟性及び帯電防止性付与効果を有する上、生分解性に優れ、かつ、保存安定性の良好な液体柔軟剤組成物を得る。

【構成】 下記一般式 (I) で示されるジエステル型第4級アンモニウム塩と下記一般式 (I I) で示されるモ

ノエステル型第4級アンモニウム塩とを重量比95～70 : 5～30の割合で含み、かつ一般式 (I) のジエステル型アンモニウム塩が1重量%含有されるように脱イオン水で希釈した時のpHが2.5～5の範囲にあることを特徴とする液体柔軟剤組成物。

【化1】

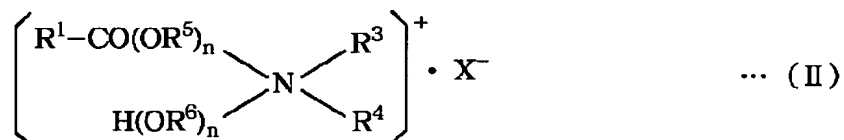
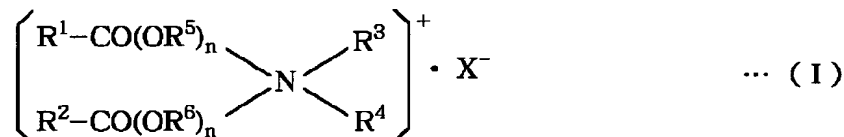


(但し、式中R¹, R²はそれぞれ炭素数11～23のアルキル基又はアルケニル基、R³, R⁴はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、R⁵,

R⁶はそれぞれ炭素数2～4のアルキレン基であり、X⁻は陰イオン、nは1～4の数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で示されるジエステル型第 4 級アンモニウム塩と下記一般式 (II) で示されるモノエステル型第 4 級アンモニウム塩とを重量比 95 : 5 ~ 30 : 70 の割合で含み、かつ一般式 (I) のジ*



(但し、式中 R¹, R² はそれぞれ炭素数 1 ~ 23 のアルキル基又はアルケニル基、R³, R⁴ はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、R⁵, R⁶ はそれぞれ炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、X⁻ は陰イオン、n は 1 ~ 4 の数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種衣料へ柔軟性及び帯電防止性を付与する効果が良好な上、生分解性に優れ、かつ、保存安定性の良好な液体柔軟剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、洗濯後の衣料に柔軟性と帯電防止性とを付与するために各種の液体柔軟剤組成物が使用されている。これら柔軟剤組成物としては、ジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル第 4 級アンモニウム塩を主成分としたものが一般的である。しかし、このジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル第 4 級アンモニウム塩を配合した柔軟剤組成物は各種衣料に対して良好な柔軟効果と帯電防止効果とを付与することができるものの、生分解性に劣るために河川の汚染の一因とされている。

【0003】 一方、最近、柔軟剤組成物の主成分として炭素数 12 ~ 22 の長鎖アルキルエステル基を有する第 4 級アンモニウム塩が生分解性が良好なことから注目されている (特開昭 63-6168 号公報記載) が、この※

* エステル型アンモニウム塩が 1 重量% 含有されるように脱イオン水で希釈した時の pH が 2.5 ~ 5 の範囲にあることを特徴とする液体柔軟剤組成物。

【化 1】

※ 第 4 級アンモニウム塩を配合した柔軟剤組成物も上記柔軟剤組成物と同様に柔軟性付与効果等は良好であるが、保存安定性の点で満足できるものではない。

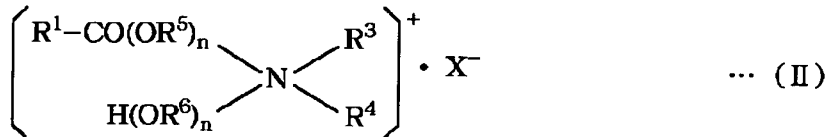
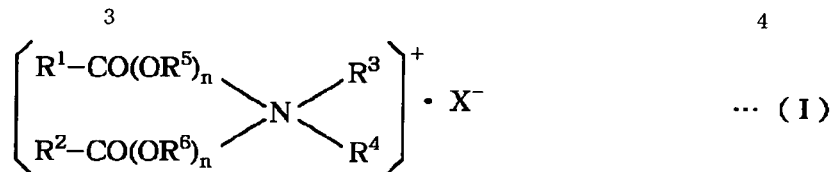
【0004】 従って、柔軟性及び帯電防止性付与効果に加えて、生分解性及び保存安定性に優れた液体柔軟剤組成物の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、上記要望に応えるため鋭意検討を行った結果、下記一般式 (I) で示されるジエステル型第 4 級アンモニウム塩 (以下、ジエステル体と略記する) と下記一般式 (II) で示されるモノエステル型第 4 級アンモニウム塩 (以下、モノエステル体と略記する) とを併用すること、しかもこの場合ジエステル体とモノエステル体とを重量比 95 : 5 ~ 70 : 5 ~ 30 という特定割合で併用すると共に、上記ジ及びモノエステル体を含む液体柔軟剤組成物を脱イオン水でジエステル体の含有量が 1 重量% になるように希釈した時、該脱イオン水希釈液の pH が 2.5 ~ 5 の範囲にあるように組成物を調製することにより、各種衣料へ良好な柔軟性及び帯電防止性を付与し得る上、生分解性に優れ、環境汚染の問題が殆んどなく、しかも、保存安定性の良好な液体柔軟剤組成物を得ることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】

【化 2】



(但し、式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数11～23のアルキル基又はアルケニル基、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素数2～4のアルキレン基であり、 X^- は陰イオン、 n は1～4の数である。)

【0007】以下、本発明につき更に説明すると、本発明の液体柔軟剤組成物は、上記一般式(I)のジエステル体と一般式(II)のモノエステル体とが併用配合されたものである。

【0008】ここで、上記一般式(I)及び(II)において、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数11～23、好ましくは15～21のアルキル基又はアルケニル基であり、例えば R^1-CO 、 R^2-CO で示される基が通常オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレイン酸等の不飽和高級脂肪酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の飽和高級脂肪酸、牛脂、豚脂、パーム油、大豆油、サフラワー油、ヒマワリ油、オリーブ油等の天然油脂を分解・精製して得られる脂肪酸、これらの硬化脂肪酸から由来するものであるが、これらの中でも特にオレイン酸、ステアリン酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、パーム油脂肪酸、硬化パーム油脂肪酸が好適である。なお、不飽和高級脂肪酸としては立体異性構造がシス体又はトランス体であっても、あるいは両者の混合物であってもよいが、特にシス体/トランス体の比率が25～100/0～75であることが好ましい。

【0009】また、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基が挙げられるが、特にメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基が好ましく用いられる。 R^5 、 R^6 はそれぞれ C_mH_2 。(但し、 $m=2\sim4$)で示されるアルキレン基であり、具体的にはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

【0010】更に、 X^- は陰イオンであり、具体的には塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子アニオン、 R^7SO_4 (R^7 は炭素数1～3のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられるが、特にメチル基が好適である。)で示される基のアニオンな

どが例示される。

【0011】このような式(I)のジエステル体としては、具体的にジ(ステアロイルオキシエチル)ジメチル4級アンモニウムクロライド、ジ(オレオイルオキシエチル)ジメチル4級アンモニウムクロライド、ジ(パルミトイルオキシエチル)ジメチル4級アンモニウムメトサルフェート、ジ(ステアロイルオキシイソプロピル)ジメチル4級アンモニウムクロライド、ジ(オレオイルオキシイソプロピル)ジメチル4級アンモニウムクロライド、ジ(オレオイルオキシブチル)ジメチル4級アンモニウムクロライド等が例示され、これらの1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0012】一方、式(II)のモノエステル体としては、ステアロイルオキシエチル・ジメチル・オキシエチル4級アンモニウムクロライド、オレイルオキシエチル・ジメチル・オキシエチル4級アンモニウムクロライド、パルミトイルオキシエチル・ジメチル・オキシエチル4級アンモニウムクロライド、ステアロイルオキシイソプロピル・ジメチル・オキシイソプロピル4級アンモニウムクロライド、ステアロイルオキシイソプロピル・ジメチル・オキシイソプロピル4級アンモニウムクロライド、オレオイルオキシ・イソプロピル・ジメチルオキシイソプロピル4級アンモニウムクロライド、オレオイルオキシブチル・ジメチル・オキシブチル4級アンモニウムクロライド等が例示され、これらの1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0013】なお、上記式(I)のジエステル体は、例えば高級脂肪酸又は高級脂肪酸エステルと相応する(ポリオキシアルキレン)アルカノールアミンとのモル比を2:1としてエステル化又はエステル交換した後、4級化の反応を進めるなどして通常の方法で製造することができる。また、式(II)のモノエステル体は、上記モル比を1:1とする以外は上記ジエステル体の製法と同様に製造することができる。

【0014】本発明は、式(I)のジエステル体と式(II)のモノエステル体とを併用するものであるが、その併用割合は重量比でジエステル体/モノエステル体=95～70:5～30とする必要がある。ジエステル体の割合が上記範囲より多い場合、ジエステル体の加水

分解を生じ、保存安定性が不良となる。逆に、ジエステル体の割合が上記範囲より少ないと、柔軟性及び帯電性が不良となる。

【0015】この場合、ジエステル体の配合量は、組成物全体の0.5～30%（重量%、以下同様）、特に3～20%とすることが好ましく、配合量が0.5%に満たないと柔軟性付与効果に劣る場合があり、30%を超えると柔軟剤組成物がゲル化して均一な組成物にならない場合がある。

【0016】また、本発明の液体柔軟剤組成物は、式(1)のジエステル体の1%濃度脱イオン希釈液、即ち該組成物を脱イオン水でジエステル体の濃度が1%になるように希釈することにより得られた溶液のpHが2.5～5の範囲にあることが必要である。このpHが2.5未満の場合及び5を越えた場合はジエステル体の加水分解が生じ、保存安定性が不良になる。このため、組成物は必要に応じて有機又は無機の酸又はアルカリを使用してpHを調整する。pH調整剤としては、例えば塩酸、硫酸、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属珪酸塩などの無機化合物、リン酸、多価カルボン酸、高分子カルボン酸、高分子アクリル酸、有機アミン化合物等の有機化合物などが挙げられる。

【0017】本発明の液体柔軟剤組成物には上記必須成分以外にその他の任意成分として、通常柔軟剤組成物に配合される公知の成分を本発明の効果を妨げない範囲で配合することができる。

【0018】任意成分としては、例えば上記式(1)及び式(11)の第4級アンモニウム塩以外の公知の柔軟剤基剤（例えばジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル第4級アンモニウム塩等）、更にステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸、及びジメチル・ジ（ヒドロキシエチル）4級アンモニウム塩を配合することができる。これら任意成分の配合量は組成物全体の5～30%、特に5～15%とすることが好ましい。

【0019】また、ステアリアルアルコールのエチレンオキシド付加物、牛脂アミンのエチレンオキシド付加物、ステアリアルモノエタノールアミドのエチレンオキシド付加物、オクチルフェノールのエチレンオキシド付加物、牛脂脂肪酸のエチレンオキシド付加物、オレイルアルコールのエチレンオキシド付加物、オレイルアミンのエチレンオキシド付加物等の炭素数11～22のアルコール、アミン、アルカノールアミド及び脂肪酸から選ばれる化合物にアルキレンオキシドが平均付加モル数5～150において付加したノニオン界面活性剤（このノニオン界面活性剤の配合量は組成物全体の0.05～30%、特に0.1～20%とすることが好ましい）、2-エチルヘキサン酸とグリセリン又はペンタエリスリトールとの部分エステル化物等のノニオン界面活性剤などの界面活性剤、食塩、塩化アンモニウム、塩化カルシウム等の水溶性塩、エチルアルコール、イソプロピルアルコ

ール、プロピレングリコール、エチレングリコール等の溶剤、尿素、殺菌剤、酸化防止剤、顔料、染料、シリコン類、炭化水素、セルロース誘導体、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、香料等が挙げられる。なお、これら任意成分の配合量は本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の液体柔軟剤組成物は、特定のジエステル型4級アンモニウム塩とモノエステル型4級アンモニウム塩とを特定比率で併用し、かつ、液体柔軟剤組成物のpHを特定値に規定したことにより、柔軟性及び帯電防止性に優れ、かつ、ジエステル型4級アンモニウム塩の加水分解が抑制されて、保存安定性が向上し、しかも生分解性に優れているものである。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の%はいずれも重量%である。また、各例の評価は下記方法によった。

【0022】(1) 仕上げ処理方法

市販の綿タオルを市販衣料用洗剤「ハイトップ」（商品名、ライオン（株）製）により電気洗濯機を用いて50℃で2回繰り返し洗濯後、常温の水道水で充分すすぎ、これを試験布とした。

【0023】次に、25℃の水道水30リットルに対し柔軟剤組成物を第4級アンモニウム塩の添加量として1gになるように加えて均一溶液とした。この溶液中に浴比30倍で各試験布を浸して3分間処理した後、2分間脱水した。このように処理した布を風乾した後、25℃、65%RHの条件で24時間放置し、評価試験に用いた。

【0024】(2) 柔軟性評価方法

表1に示すジメチルジ硬化牛脂アンモニウムクロライドを柔軟剤基剤として配合した柔軟剤組成物（比較例）で処理した布を対照にして一対比較を行い、下記基準にて評価した。

+2：対照より柔らかい

+1：対照よりやや柔らかい

0：対照と同じ

-1：対照のほうがやや柔らかい

-2：対照のほうが柔らかい

【0025】(3) 保存安定性評価方法

液体柔軟剤組成物を50℃で1か月間恒温室に放置した後、その外観を以下の基準にて肉眼判定により評価した。

○：均一な状態を保持

△：一部不均一

×：液分離又はゲル化

【0026】〔実施例、比較例〕エチレングリコール3%、ポリオキシエチレン（EO付加モル数20）牛脂ア

ルキルアミン0.5%、食塩0.01%、表1に示す第4級アンモニウム塩を所定量、及び水を残部配合した液体柔軟剤組成物を調製し、柔軟性と保存安定性を評価した。結果を表1に示す。

【0027】なお、表1において、D（ジエステル体）及びM（モノエステル体）は下記の通りである。

D₁：ジ（ステアロイルオキシエチル）・ジメチル・アンモニウムクロライド

D₂：ジ（オレオイルオキシエチル）・ジメチル・アンモニウムクロライド

* M₁：ステアロイルオキシエチル・ジメチル・オキシエチルアンモニウムクロライド

M₂：オレオイルオキシエチル・ジメチル・オキシエチルアンモニウムクロライド

【0028】また、pHは、組成物のpHを酸又はアルカリで調整し、次いでこれをジエステル型4級アンモニウム塩が1%濃度になるように脱イオン水で希釈した時のpHである。

【0029】

* 10 【表1】

	第4級アンモニウム塩			pH	柔軟性	保存安定性
	ジエステル体	モノエステル体	D/M (重量比)			
比較例1	D ₁ 5.0%	—	100:0	3.2	0	△
実施例1	D ₁ 4.5%	M ₁ 0.5%	90:10	3.0	0	○
実施例2	D ₁ 4.0%	M ₁ 1.0%	80:20	2.7	0	○
比較例2	D ₁ 3.0%	M ₁ 2.0%	60:40	4.0	-1	○
比較例3	D ₁ 4.5%	M ₁ 0.5%	90:10	5.5	0	×
実施例3	D ₂ 4.0%	M ₂ 1.0%	80:20	3.5	0	○
対 照	D ₁ 5.0%	—	100:0	3.5	0	○

【0030】表1の結果より、本発明の組成物は柔軟性、保存安定性が良好であることがわかる。また、上記※30 生分解性が不良であったが、対照は

※本発明の組成物は、生分解性も良好であったが、対照は

生分解性が不良であった。